

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-161376

(43)Date of publication of application : 15.12.1980

(51)Int.Cl.

H01M 4/60
H01M 4/06
// H01M 6/06
H01M 6/14
H01M 6/18

(21)Application number : 54-069733

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 04.06.1979

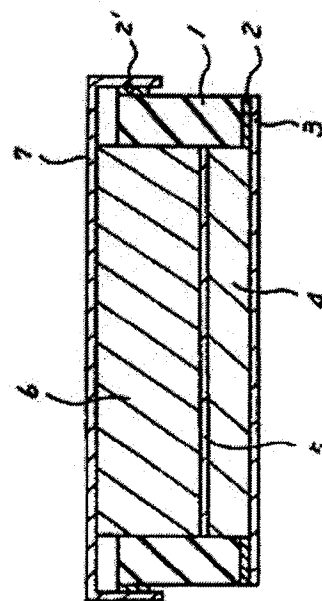
(72)Inventor : MIZOGUCHI KATSUHIRO
KIZAKI TAKASHI
SUZUKI TETSUO
SANADA KUKI
IWAMURA TADAROU
MATSUBAYASHI TOSHIO
TANABE KIICHI
KAWAMURA TAKURO

(54) CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cell of a high energy density by using an organic compound, e.g., pyrene-quinone, perillene-diquinone, etc., as the positive electrode active material of a cell using an alkali or alkaline earth metal as a negative electrode active material.

CONSTITUTION: The stainless steel bottom plate 3 serving as a negative electrode is welded to the bottom of the ceramic ring 1 through the Kovar ring 2. The container is filled with the negative electrode active material of an alkali or alkaline earth metal, e.g., lithium, and then on the active material 4, the positive electrode active material is provided through the separator or solid electrolyte layer 5 impregnated with an electrolyte solution. Then, the container is covered with the stainless steel cover 7 and then air-tightly sealed up through the Kovar ring 2' to form a cell. The positive electrode active material 6 used in such a cell includes pyrene-1,6-quinone, pyrene-1,8-quinone, pyrene-1,10-quinone, perillene-1,6,7,12-diquinone, or the derivatives of these.



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭55-161376

⑫ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和55年(1980)12月15日
H 01 M 4/60		2117-5H	
		6821-5H	発明の数 3
#H 01 M 6/06		6821-5H	審査請求 未請求
		6821-5H	
		6821-5H	(全 7 頁)

⑭ 電池

本電気株式会社内

⑮ 特 願 昭54-69733

⑯ 発 明 者 真田 菱

⑰ 出 願 昭54(1979)6月4日

東京都港区芝五丁目33番1号日

⑱ 発 明 者 溝口勝大

⑲ 発 明 者 岩村匡郎

東京都港区芝五丁目33番1号日

東京都港区芝五丁目33番1号日

本電気株式会社内

本電気株式会社内

⑳ 発 明 者 木崎 善志

㉑ 出 願 人 日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目33番1号日

東京都港区芝五丁目33番1号

本電気株式会社内

㉒ 代 理 人 弁理士 内原 晋

㉓ 発 明 者 鈴木 哲雄

最終頁に続く

東京都港区芝五丁目33番1号日

要 綱 要

1. 発明の名称

電 池

2. 特許請求の範囲

1. アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属又はこれらの金属を含む合金を陽極活性物質とし、陽極活性物質と前記陰極活性物質との間に電解質溶液を介在させた電池において、前記陽極活性物質としてビレン-1,6-キノン；ビレン-1,8-キノン；ビレン-1,10-キノン；ペリレン-1,6,7,12-ジキノン又はこれらの誘導体を用いたことを特徴とする電池。

2. アルカリ金属を陽極活性物質とし、陽極活性物質と前記陰極活性物質との間に固体電解質を介在させた電池において、前記陽極活性物質としてビレン-1,8-キノン；ビレン-1,10-キノン；ペリレン-1,6,7,12-ジキノン又はこれらの誘導体を用いたことを特徴とする電池。

3. アルカリ金属を陽極活性物質とし、陽極活性物質と前記陰極活性物質との間に前記陽極活性物質と陽極活性物質との反応によって生成したアルカリ金属塩を固体電解質として介在させた電池において、前記陽極活性物質としてビレン-1,6-キノン；ビレン-1,8-キノン；ビレン-1,10-キノン；ペリレン-1,6,7,12-ジキノン又はこれらの誘導体を用いたことを特徴とする電池。

3. 発明の詳細な説明

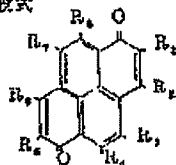
本発明は電池に関し、とくに有機物を陽極活性物質とする電池に関する。

従来の電池は、陽極活性物質の材料として、 Ag 、 Hg 等が用いられていた。従って Ag を素材として Ag_2O を陽極活性物質とした銀化銀電池は、 Ag が希少金属であり資源に乏しいので、非常に高価で工業的に将来性が憂慮されている。また資源上から比較的に入手し易い Hg の化合物である HgO を陽極活性物質とした水銀電池は、使用後に廃棄する場合に公害問題がある。従って広く民生

電子機器に使用した場合、回収する困難さのため、工業的に将来好ましくない電池である。また蓄積エネルギー密度に對しても酸化銀電池、水銀電池では電子機器の小型・薄型軽量化の要求を満たさない。さらに高エネルギー密度の電池が要求されている。

本発明の目的は、上記欠点を除き、資源が充分にあり将来枯渇の心配および価格上昇の心配が少く、かつ公害問題の心配がなくさらにエネルギー密度の大きい陽極活性物質を有する新規な電池を提供することにある。

本発明によればアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属又はこれらの金属を含む合金を陰極活性物質とし、一般式



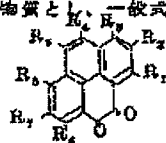
(式中の R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 は同一もしくは異なり、水素またはシアノ基のいずれかを表わす)、で示されるビレン-1,8-

- 8 -

キノン又はその誘導体を陽極活性物質とし、電解質溶液を前記陰極活性物質と陽極活性物質との間に介在させたことを特徴とする電池が得られる。

とくに本発明によればアルカリ金属を陰極活性物質とし、上記第2番目に示された一般式で示されるビレン-1,8-キノン又はその誘導体を陽極活性物質とし、前記陰極活性物質と陽極活性物質との間に、固体電解質又は前記陰極活性物質と陽極活性物質との反応によって生成したビレン-1,8-キノン又はその誘導体のアルカリ金属塩を固体電解質として介在させたことを特徴とする固体電池が得られる。

そしてさらに本発明によればアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属又はこれらの金属を含む合金を陰極活性物質とし、一般式



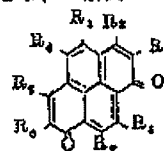
- 5 -

特開昭55-161376(2)

いずれかを表わす)、で示されるビレン-1,6-キノン又はその誘導体を陽極活性物質とし、電解質溶液を前記陰極活性物質と陽極活性物質との間に介在させたことを特徴とする電池が得られる。

また本発明によればアルカリ金属を陰極活性物質とし、上記一般式で示されるビレン-1,6-キノン又はその誘導体を陽極活性物質とし、前記陰極活性物質と陽極活性物質との間に、固体電解質又は前記陰極活性物質と陽極活性物質との反応によって生成したビレン-1,6-キノン又はその誘導体のアルカリ金属塩を固体電解質として介在させたことを特徴とする固体電池が得られる。

さらに本発明によればアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属又はこれらの金属を含む合金を陰極活性物質とし、一般式



- 4 -

(式中の R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 は同一もしくは異なり、水素、シアノ基のいずれかを表わす)、で示されるビレン-1,10-キノン又はその誘導体を陽極活性物質とし、電解質溶液を前記陰極活性物質と陽極活性物質との間に介在させたことを特徴とする電池が得られる。

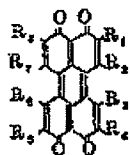
そしてまた本発明によればアルカリ金属を陰極活性物質とし、上記第3番目に示された一般式で示されるビレン-1,10-キノン又はその誘導体を陽極活性物質とし、前記陰極活性物質と陽極活性物質との間に固体電解質又は前記陰極活性物質と陽極活性物質との反応によって生成したビレン-1,10-キノン又はその誘導体のアルカリ金属塩を固体電解質として介在させたことを特徴とする固体電池が得られる。

またさらに本発明によればアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属又はこれらの金属を含む合金を陰極活性物質とし、一般式

以下 余白

- 6 -

-366-



(式中の $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ は同一もしくは異なり、水素、またはシアノ基のいずれかを表わす)、で示されるペリレン-1,6,7,12-ジキノンは又その誘導体を陰極活性物質とし、電解質溶液を前記陰極活性物質と陽極活性物質との間に介在させたことを特徴とする電池が得られる。

またとくに本発明によればアルカリ金属を陰極活性物質とし、上記第4番目に示された一般式で示されるペリレン-1,6,7,12-ジキノンは又その誘導体を陽極活性物質とし、前記陰極活性物質と陽極活性物質との間に、固体電解質又は前記陰極活性物質と陽極活性物質との反応によって生成したペリレン-1,6,7,12-ジキノンは又その誘導体のアルカリ金属塩を固体電解質として介在させたことを特

- 7 -

陽極物質6の代表例は第1～4表の通りである。

番号	名 称	構 造 式
1-1	ピレン-1,6-キノ	
1-2	3,4,5,8,9,10-ヘキサシアノピレン, 1,6-キノ	

第 1 表

番号	名 称	構 造 式
2-1	ピレン-1,8-キノ	
2-2	3,4,5,6,8,10-ヘキサシアノピレン1,8-キノ	

第 2 表

- 9 -

-367-

特開昭55-161376 (3)

酸とする固体電池が得られる。

以下本発明の電池の構成を図面を用いて説明する。

第1図は本発明の電池の基本的構成を示す断面図である。セラミックス製リング1の底面に陰極となるステンレス鋼製基板3をコパール製リング2を介して差挿する。このようにして形成された容器内のステンレス鋼製基板3の上に陰極活性物質4を充填する。この陰極活性物質4上には電解質層5を介して陽極活性物質が設けられる。以下では、電解質層5として電解質溶液を採用する場合(I)、固体電解質を採用する場合(II)と、陰極活性物質4に陽極活性物質6との反応で生成した固体電解質を採用する場合(III)との3通りについてそれぞれ実施例で説明する。なお、陰極活性物質4としては、上記(I)(II)の場合にはアルカリ金属が選ばれ、(I)の場合にはアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはこれら金属を含む合金のなかから選ばれ、充填される陰極活性物質の形状は粉末状でも板状でもさしつかえない。

- 8 -

番号	名 称	構 造 式
3-1	ピレン-1,10-キノ	
3-2	2,4,5,6,7,9-ヘキサシアノピレン1,10-キノ	

第 3 表

番号	名 称	構 造 式
4-1	ペリレン-1,6,7,12-ジキノ	
4-2	2,3,4,5,8,11-ヘキサシアノペリレン1,6,7,12-ジキノ	

第 4 表

- 10 -

〔I-A〕

まず、電解装置として、電解質溶液を用いた場合の一実施例を説明する。

直径23mm、厚さ0.2mmのステンレス鋼製底板3の周縁の封止部分に無電解ニッケルめっきを施しておき、また外径24.0mm、内径23.6mm、厚さ0.2mmのステンレス鋼製蓋7の内側周縁の封止部分にも無電解ニッケルめっきを施しておく。

外径23mm、内径20mm、高さ1.2mmのセラミック製リング1の両周縁部にメタライズしてコパール製リング2'をろう付したものを用意し、コパール製リング2とステンレス鋼製底板3をシーム溶接する。

上述のように形成した容器内に外径20mm、厚さ0.2mmの陰極活性物質4 (Li , Zn , Mg) を充填する。

次に多孔質ポリプロピレン不織布(外径20mm、厚さ0.2mm)のセパレータ(6)を陰極活性物質4の上に設ける。このセパレータ8に電解質の溶液を充填させる。本実施例では陰極活性物質4として、 Li ,

-11-

また、下記各表における電圧は、初期の起電力を示し、電流は、初期の最大閉路電流を示す。

第1-1表

陽極活性物質番号	陰極活性物質	電圧 [V]	電流 [mA]
1-1	Li	2.7	9
1-1	Zn	0.9	4.7
1-1	Mg	1.6	8
1-2	Li	2.8	1.8
1-2	Zn	0.9	5.2
1-2	Mg	1.5	1.8

第1-2表

陽極活性物質番号	陰極活性物質	電圧 [V]	電流 [mA]
2-1	Li	2.6	7
2-1	Zn	0.8	3.1
2-1	Mg	1.4	5
2-2	Li	2.7	1.4
2-2	Zn	0.9	4.8
2-2	Mg	1.5	1.0

-13-

特開昭55-161376-(4)

Zn , Mg を用いているので電解質としては、各々濃度1モル/lの $LiClO_4$ -炭酸プロピレン溶液、

NH_4Cl 飽和水溶液、濃度1モル/lの $Mg(ClO_4)_2$ -炭酸プロピレン溶液を使用した。

第1段、第2段および第3段に示された有機物の粉末に10wt%のカーボンブラックを混合しその200mgに金圧約5トンのプレス圧で加圧成形して直径19.8mm、の円板状のタブレット形状にし、これをセパレータ8の上に充填する。陽極活性物質を第2段から選んだ場合は上記重量を500mgとした。

そしてステンレス鋼製蓋7を陰極活性物質6の上には、金圧約10kgの圧力をかけながら、ステンレス鋼製蓋7とコパール2'とシーム溶接し、気密封止する。なお、製作工程中、リチウムを取り扱う作業はすべて乾燥アルゴン雰囲気中で行なった。このように形成した電池の結果を第1-1表〜第1-4表にそれぞれ示す。以下の表中の陽極活性物質6の番号は第1〜4段の番号と対応している。

-12-

第1-3表

陽極活性物質番号	陰極活性物質	電圧 [V]	電流 [mA]
3-1	Li	2.5	7
3-1	Zn	0.8	2.5
3-1	Mg	1.4	6
3-2	Li	2.7	1.0
3-2	Zn	0.8	3.4
3-2	Mg	1.5	8

第1-4表

陽極活性物質番号	陰極活性物質	電圧 [V]	電流 [mA]
4-1	Li	2.7	1.6
4-1	Zn	0.9	7.9
4-1	Mg	1.5	1.1
4-2	Li	2.8	3.8
4-2	Zn	1.0	9.5
4-2	Mg	1.5	2.6

ここで、電圧は、初期の起電力を示し、電流は、

-14-

-358-

初期の閉路電流を示す。

本実施例の電池は下記のような優れた効果を有する。

- (1) 第1表、第2表および第4表の有機物を使用した場合エネルギー密度は、 120Wh/kg と通常のマンガン乾電池にくらべ2倍程度大きい。また第3表の有機物を使用したときのそれは 210Wh/kg と3倍程度大きい。

- (2) 小型、軽量化が実現できる。

〔Ⅱ-A〕

次に電解質層5として固体電解質を用いた場合の一実施例を説明する。

まず、コパール製リング2とステンレス鋼製底板8をシーム溶接する工程までは実施例〔Ⅰ-A〕と同様であるので省略する。

次に活物質と固体電解質5の積層プレス体を次のようにして作る。

厚さ0.2mmのリチウムシートを20mmφに打ち抜き陰極活物質4とする。次に約100mgのLiIを外径20mmのペレット形状にプレス成形し図

-15-

果を第Ⅱ-1表～第Ⅱ-4表にそれぞれ示す。

第Ⅱ-1表

陽極活物質番号	陽極活物質	電圧 (V)	電流 (mA)
1-1	L ₁	2.6	297
1-2	L ₁	2.7	580

第Ⅱ-2表

陽極活物質番号	陽極活物質	電圧 (V)	電流 (mA)
2-1	L ₁	2.5	192
2-2	L ₁	2.7	478

第Ⅱ-3表

陽極活物質番号	陽極活物質	電圧 (V)	電流 (mA)
3-1	L ₁	2.5	100
3-2	L ₁	2.6	880

以下 余白

-17-

特開昭55-181376(5)

体電解質とする。次に第1表、第2表および第4表に示された有機物の粉末に10wt%のカーボンブラックを混合し、その200mgを全圧約5トンのプレス圧で加圧成形して直径19.8mmのタブレット形状にし、これを陽極活物質6とする。第2表から有機物を選択した場合には上記重量を560mgとした。

次に、分割ダイスの中に陰極活物質4、固体電解質5、陽極活物質6を順次積層して全圧約100kgの圧力をかけタブレット形状にしこれら3者を充分に密着させた後分割ダイスを取り去る。

次に上述の積層体を、前もってシーム溶接されたステンレス鋼製底板8の内底に、陽極活物質6を上面に充てて充填する。

ステンレス鋼製蓋7を、陽極活物質6の上のせ、全圧約10kgの圧力をかけながら、ステンレス鋼製蓋7とコパール製リング2と溶接し、気密封止せしめ、本発明の電池を形成する。なお、これらの製作工程はすべて露点-60℃のアルゴン雰囲気で行った。このように形成した電池の結

-16-

第Ⅱ-4表

陽極活物質番号	陽極活物質	電圧 (V)	電流 (mA)
4-1	L ₁	2.6	374
4-2	L ₁	2.8	662

本実施例の電池とくに第1表、第2表、第4表の有機物を使用した場合は、実施例〔Ⅰ-A〕と同様の優れた効果を有する。

また、第3表の有機物を使用した場合のエネルギー密度は 180Wh/kg と通常のマンガン乾電池にくらべ約3倍程度大きい。

〔Ⅱ-A〕

また、電解質層5として反応生成物を利用する場合の一実施例を以下に説明する。

まず、陽極活物質4を厚さ0.2mmのリチウムシートより20mmφの円板を打ち抜いて作る工程までは実施例〔Ⅱ-A〕と同様であるので説明を省略する。陽極活物質6は、第1表～第4表の有機物の粉末300mgに約5トンのプレス圧で加圧成

-18-

-369-

形して直径19.8mmのタブレット形状とする。

次に、分割ミイスの中に陰極活性物質4と陽極活性物質5を順次積層して、全圧約100kgの圧力をかけ、両者を十分に接触させ、その接合面に陰極活性物質4のアルカリ金属と陽極活性物質5の反応によって陽極活性物質のアルカリ金属塩からなる固体電解質5の層を生成させた後、タブレット形状の積層体を取り出す。

次に上述の積層体を、筒もってシーム溶接されたステンレス鋼製底板8の内底に、陽極活性物質6を上面にして充填する。その後の気密閉止工程は実施例〔Ⅱ-A〕と同様なので、説明を省略する。なお、これらの製作工程はすべて露点-60℃のアルゴン雰囲気中で行った。このように形成した電池の結果を第Ⅲ-1表～第Ⅲ-4表にそれぞれ示す。

第Ⅲ-1表

陽極活性物質番号	陰極活性物質	電圧 [V]	電流 [μ A]
1-1	L_1	2.4	3.7
1-2	L_1	2.7	5.4

-19-

第Ⅲ-4表

陽極活性物質番号	陰極活性物質	電圧 [V]	電流 [μ A]
4-1	L_1	2.4	4.9
4-2	L_1	2.7	7.8

本実施例の電池とくに第1表、第2表、第4表の有機物を使用した場合は実施例〔Ⅱ-A〕と同様の優れた効果を有する。

また、第3表の有機物を使用した場合のエネルギー密度は210Wh/kgと通常のマンガン乾電池にくらべ3倍程度大きい。

さらに本実施例の電池は電解質の漏液という懸念もなく長寿命が期待できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による電池の実施例を説明するための断面図。

1……セラミック製リング、2、3……ニッケル製リング、4……ステンレス鋼製底板、5……

-21-

-370-

特開2005-181376 (6)

第Ⅲ-1表

陽極活性物質番号	陰極活性物質	電圧 [V]	電流 [μ A]
1-1	L_1	2.4	3.7
1-2	L_1	2.7	5.4

第Ⅲ-2表

陽極活性物質番号	陰極活性物質	電圧 [V]	電流 [μ A]
2-1	L_1	2.3	9
2-2	L_1	2.6	4.3

第Ⅲ-3表

陽極活性物質番号	陰極活性物質	電圧 [V]	電流 [μ A]
3-1	L_1	2.3	9
3-2	L_1	2.3	5.4

以下余白



-20-

陰極活性物質、5……電解質層（セパレータ）、6……陽極活性物質、7……ステンレス鋼製蓋。

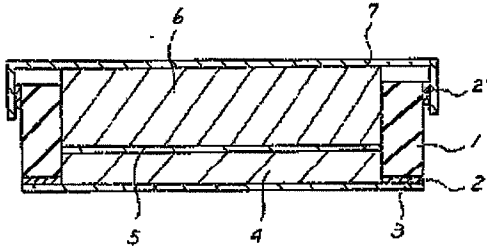
代理人・弁護士 内原 晋

-22-

特開昭55-161376(7)

第1頁の続き

- ②発明者 松林寿夫
東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内
- ②発明者 田辺喜一
東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内
- ②発明者 河村卓郎
東京都港区芝五丁目33番1号日
本電気株式会社内



第1図